融解論の幾何学的側面(融解現象とその周辺(第2回),基研短期研究会報告)

小川, 泰; 種村, 正美

融解論の幾何学的側面

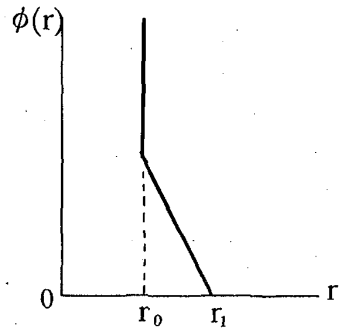
京大理　小川　泰，種村正美

§ 1 random packingとの関係

斥力による体積排除効果が高密度における相関の主因だと考えると，体積排除という強い幾何学的制約下でどう統計処理を行うかが高密度状態研究の中心課題ということになる。このような統計幾何学とでも呼ぶべき問題，特にrandom packing（RP）の問題はは融解および高密度状態の理論と密接な関係がありそうである。しかし樋口先生のお話[1]にもあったようにその厳密な理論的扱いは一次元に限られており，計算機実験の場合にもRPの定義自身が実験方法に依存している。数学の立場からはそれでよいのだろうが，融解論の立場からはもし融解に関係したRP密度 ρ_{RP} があればそれは無秩序相の高密度限であり，ここで圧力が発散するが凝固密度 $\rho_f < \rho_{RP}$ が存在してregular packing相に転移するのだと考えるのが自然であろう。そうすると相転移の起らない一次元でのRPは融解とは無縁な定義ということになってしまう。RPが融解と密接に関連していることは確かだと思うが，その関係は単純ではない。我々はstochastic geomety（SG）なる方法を開発して高密度剛体円板系を扱ったがここでは詳述しない[2]。

§ 2 order parameterは何か

SGの問題点の一は高密度秩序相（結晶よりも広い概念として）のorder parameter（OP)をどう定義導入するかということである。以下では確率統計論の問題から離れてOPは何かについて議論したい。これを考えるもう一つの動機はsoft-core 模型の計算機実験で無秩序相を高密度まで冷却して得た状態がガラス状態か，あるいは何らかの秩序をもった歪んだ結晶かという疑問である。また第1図のような簡単な二体ポテンシャルの場合に，単純な等方的結晶が基底状態ではないということを以前に指摘[3]



第1図：2体ポテンシャル $\phi(r)$

したが，そのときに何が起るのかを調べるためにも秩序の概念をはっきりさせる必要がある。

さて通常 simple liquid の融解を考えるとき，固相は最稠密度構造をとると考えて fccのみを想定した議論を行う。しかし Hoover et. al.[4] や吉田・鎌倉両氏[5]の指摘のように bccの方が安定な場合があり，第1図の例と共に簡単な系でも fccの不安定即融解ではないことを示している。面心立方，体心立方という名称が sc に点を付加して fcc，bccになるという固定観念を与え，例えばこれら対称性の異る二格子間の転移を考えるとき，一度結晶をバラバラに分解して再構成する必要がある感じを受けるがこれは正しくない。例えば fcc は (001)方向に $1/\sqrt{2}$ 収縮する Bain の変形[6]により bcc になる。人間が星を勝手につないで星座を考えているようなものであり，格子点間のつなぎ方を固定して考えるべきではない。格子は点だけからできている。

3次元格子は一般に同一平面内にない三つの基本ベクトル e_1, e_2, e_3を適当にとって

$$r = le_1 + me_2 + ne_3 \qquad (l, m, n \text{ は整数}) \tag{1}$$

と表わせる。相似な格子を区別しなければ$|e_1| = 1$ としても一般性を失わない。 e_i の選び方について独立変数は5ケで全ての Bravais 格子が表わせるが，逆に見たとき一つの格子に対する e_i は一義的ではない。以下の議論では simple liquid の議論を想定して，できるだけ対称性高く一変数残すことにして

$$|e_1| = |e_2| = |e_3| = 1 \tag{2}$$

$$(e_1, e_2) = (e_2, e_3) = (e_3, e_1) = \psi \tag{3}$$

と限ることにする。$-1 \leqq \psi \leqq 1$ によって丁度傘の開閉のようになる。こうすると

$$\psi = 1/2 : \text{fcc}, \quad \psi = 0 : \text{sc}, \quad \psi = -1/3 : \text{bcc} \tag{4}$$

となって，fcc，sc，bcc が一変数ψで結ばれることになる。

ダイヤモンド格子は格子点に関して点対称でないので(1)で表わせない。

$$r' = r + (e_1 + e_2 + e_3)/\{2(1+2\psi)\} \tag{5}$$

なる点（四面体 $e_1\ e_2\ e_3$の外心，外心が四面体内にある条件として $\psi>0$）も含めて，単位胞に二点として

$$\psi=1/2\ \text{：ダイヤモンド}\quad ,\quad \psi=0\ \text{：bcc} \tag{6}$$

である。

二次元では(1)～(6)に対応して

$$r=le_1+me_2 \tag{1'}$$

$$|e_1|=|e_2|=1 \tag{2'}$$

$$(e_1\cdot e_2)=4 \tag{3'}$$

$$\psi=1/2\ \text{：三角}\quad ,\quad \psi=0\ \text{：正方} \tag{4'}$$

$$r'=r+(e_1+e_2)/\{2(1+\psi)\} \tag{5'}$$

$$\psi=1/2\ \text{：蜂ノ巣}\quad ,\quad \psi=0\ \text{：正方} \tag{6'}$$

この意味でダイヤモンド格子と蜂ノ巣格子は対応している。

三角格子で $e_1/2$，$e_2/2$ も含めて単位胞に三点とするとカゴメ格子，これに倣って fcc で $e_1/2$，$e_2/2$，$e_3/2$ も含めて単位胞に四点とした「三次元カゴメ格子」も考えることができる。この格子はまさに無数の直線で編んだ籠目の感がある。（直交系で z 座標を mode 4 で書くと第2図）

0	3	2	1	0
3	0	1	2	3
2	1	0	3	2
1	2	3	0	1
0	3	2	1	0

第2図：3次元カゴメ格子の z 座標を mode 4で表わしたもの。

このように結晶は単位胞内の格子点数で分類でき，分類毎に連続変数で関係づけられる。各分類は bccが(4)(6)二様にみられ，そこからダイヤモンド格子につながるように，縮退がとれるように派生することが判る。

森先生がOPは5体分布関数である[7]とおっしゃるのは，$e_1\ e_2\ e_3$を決める4体分布関数だけではまだ不充分だという意味で肯ける。決して5体で充分ということではない。

以上は結晶概念の枠内の話であるが，SGで行ったように粒子配位に対してWigner-Seits胞のような多面体を粒子毎に作り，多面体の量的側面は捨象して面，陵，頂点の数等で規定した多面体の分布を調べて，大多数が同じ多面体のとき秩序状態だというよ

うに秩序概念が拡張できそうである。 soft-core 模型の計算機実験について調べる準備を行っている。

著者はマルテンサイト変態について意識していなかったが，この研究会の様子を伝え聞かれた寺尾 氏（信大理）から御指摘を受けた。ここに述べたようなことは結晶学，金相学で既に熟知のことかもしれない。しかし結晶間の転移だけでなく，無秩序相を対置させた融解ということを考えることにより秩序とは何かについての知見も増しうるであろう。

1）樋口伊佐夫：当研究会報告
2） T. Ogawa and M. Tanemura : Prog. Theor. Phys. 51 (1974) No. 2 掲載予定
3）小川 泰，小倉久和，種村正美：物性研究 18 (1972). D19
4） W. G. Hoover, D. A. Young and R. Grover : J. Chem. Phys. 56 (1972). 2207
5）吉田 健，鎌倉史郎：当研究会報告
6） E. C. Bain : Trans. AIME 70 (1924). 25
7） H. Mori, H. Okamoto and S. Isa : Prog. Theor. Phys. 47 (1972) 1087